

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年9月23日 (23.09.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/082338 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H05B 33/22, 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/003027

(22) 国際出願日: 2003年3月13日 (13.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎市 中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中山 昌哉 (NAKAYAMA,Masaya) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県

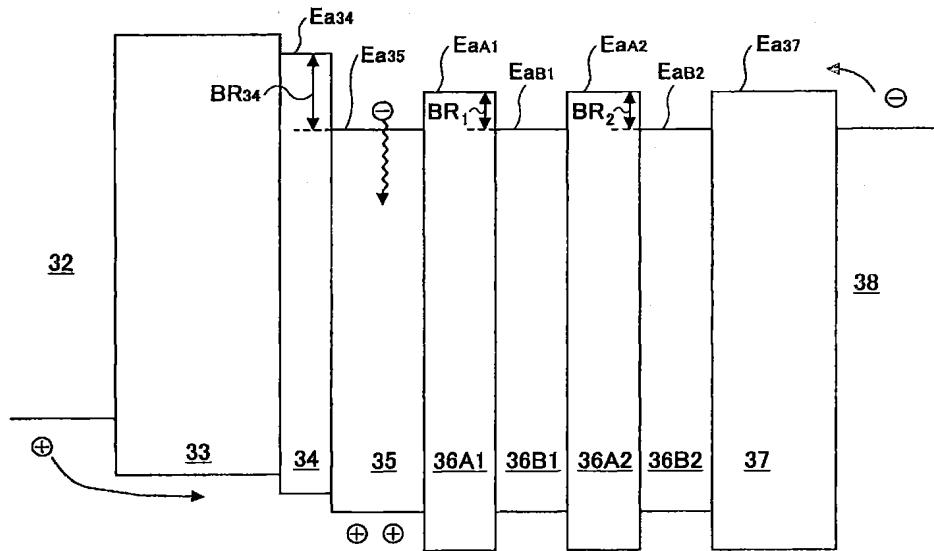
(53) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO,Tadahiko); 〒150-6032 東京都 渋谷区 恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[統葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ



WO 2004/082338 A1

(57) Abstract: An organic EL device comprises a transparent substrate (31), and over the substrate (31), an anode (33), a hole injection layer (34), a hole transport layer (35), a luminescent layer (36), an electron transport multilayer body (36), a cathode-side electron transport layer (37), and a cathode (38) all formed in a multilayer structure. The electron transport multilayer body (36) has a structure in which electron transport layers (36A, 36B) of two types having different electron affinities are alternated. By increasing the electron current injected from the cathode (38), the electron current and the hole current are balanced, thereby enhancing the luminous efficiency.

(57) 要約: 有機EL素子は、透明な基板(31)と、基板(31)上に、陽極(32)、正孔注入層(33)、正孔輸送層(34)、発光層(35)、電子輸送積層体(36)、陰極側電子輸送層(37)、陰極(38)が順次形成された

[統葉有]



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

## 明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子及び  
有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

5

## 技術分野

本発明は、一般に光電子素子および光電子素子を用いたフラットパネルディスプレイに関し、特に有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

10 近年、従来の大型・重量のあるCRT(ブラウン管)ディスプレイから、薄型・軽量のフラットディスプレイに次第に市場ニーズが移行している。フラットディスプレイとしては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイが実用化され、家庭用テレビ受像機、パソコン用モニター等として、実用化されている。

最近、次世代のフラットディスプレイとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下「ELディスプレイ」と称する。)、特に有機ELディスプレイが注目されている。有機ELディスプレイを構成する有機EL素子は、正孔輸送性と電子輸送性のそれぞれの有機薄膜を積層した積層型素子の報告(C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters vol.51, 913 (1987))以来、10V以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集め、盛んに研究がなされている。有機ELディスプレイは、液晶ディスプレイと比較して、自然発光型であるのでバックライトを必要とせず薄型化が可能であり、構造がシンプルで可携性のあるディスプレイが作成可能であるので、応用範囲が拡大されることが期待されている。一方、実用化にあたっては有機ELディスプレイは長寿命化に課題を残している。

25

## 背景技術

図1は、従来の有機EL素子の概略断面図である。図1に示すように、有機EL素子10は、透明性絶縁基板11上に透明陽極12、正孔注入層13、正孔輸送層14、発光層15、電子輸送層16、陰極18が順次形成された構成となっ

ている。有機EL素子10は、正孔が透明陽極11から正孔注入層13に注入され、一方陰極19から電子が注入され、正孔及び電子が発光層15において再結合して放出されたエネルギーにより、発光層15に含まれる有機蛍光体等が励起され発光する。輝度は再結合する正孔及び電子の時間当たりの再結合量で決定され、また、発光効率は消費電流に対する輝度で表されるので、発光に寄与する電子量及び正孔量の均衡が良好な程、発光効率は高くなる。

有機EL素子10は、透明陽極12はITO (Indium Tin Oxide) により形成されており、そのITOの表面をUVオゾンや酸素プラズマ等により酸化処理を施すことによって、仕事関数を正孔注入層のイオン化ポテンシャルと整合させることにより、透明陽極12から正孔注入層13への正孔注入障壁を低減し、正孔電流量を増加させている。

一方、陰極18には、電子輸送層16への電子注入障壁が小さい低仕事関数を有する金属のLi、Mg またそれらの合金Al-Li、Mg-Al 等が用いられている。最近になり、LiF/Alのような金属フッ化物を電子注入層として導入することにより、単体Alを陰極18に用いても、Li、Mg 等の低仕事関数金属の単体あるいはそれらの合金を陰極として用いた素子と同等の有機膜への電子注入能力を示し、発光効率等の素子特性も低仕事関数金属を陰極として用いたものと同等あるいはそれ以上の値を示すことが知られている (L. S. Hung, C. W. Tang Tang, and M. G. Mason, Applied Physics Letters vol. 70(2), 152 (1997))。

しかし、陰極18にこれらの低仕事関数金属の単体または合金、あるいはLiF 等の電子注入層を導入しても、発光層15に到達する電子電流量は、正孔電流量に比較して少なく、電子電流量と正孔電流量との不均衡により、発光に寄与しない正孔電流が浪費されてしまい、発光効率を十分に向上することができないという問題がある。

さらに、発光効率が低い場合充分な輝度を得るために印加する電圧を増してより多くの電流量を流す必要があるが、電圧を過度に印加すると陽極12と正孔注入層13、及び陰極18と電子輸送層16との界面において化学反応が生じ易くなり、正孔注入層13、電子輸送層16が変質して機能が低下し、ひいては素子破壊につながり易い。したがって、素子寿命を十分に確保することができない

という問題がある。

また、特開2002-43063号公報には、多層電子輸送領域を設けることによりキャリアの発光層への注入の向上や動作電圧を低下させたりすることが開示されている。しかしながら、本公報では多層電子輸送領域の構成については具体的な構成は開示されていない。

特許文献1 特開2002-43063号公報

特許文献2 特開2001-357975号公報

### 発明の開示

そこで、本発明は上記の課題を解決した新規かつ有用な有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括課題とする。

本発明のより具体的な課題は、発光効率が優れ、長寿命化が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

本発明の一観点によれば、

陽極と、陽極上に形成された発光層と、発光層上に形成されたキャリア輸送積層体と、キャリア輸送積層体上に形成された陰極とを有し、

前記キャリア輸送積層体は、第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層とが交互に積層されてなり、

前記第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層は互いに電子輸送性が異なることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

ここで、電子輸送性は、第1のキャリア輸送層及び第2のキャリア輸送層を形成する有機材料の電子親和力、イオン化ポテンシャル、エネルギーギャップ等により決定される。

本発明によれば、発光層と陰極との間に、互いに電子輸送性が異なる第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層とが交互に積層されたキャリア輸送積層体が設けられることにより、発光層に注入される電子電流量を増加することができる。その結果、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子電流量と正孔電流量とが均衡することにより、高い発光効率を有し、また長い寿命を有する。

上記第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層は互いに電子親和力が異なる。第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層の電子親和力が互いに異なることにより、多重量子井戸が形成され、電子電流量を増加することができる。なお、電子親和力は、キャリア輸送層等を構成する材料の伝導体の下端のエネルギーと真空準位とのエネルギー差で表され、正值で示される。

本発明の他の観点によれば、上記いずれかの有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイが提供される。

本発明によれば、高い発光効率と長い寿命を有する有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを実現することができる。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来の有機EL素子の断面図である。

図2は、本発明に係る素子構造体の断面図である。

図3は、図2に示す素子構造体のI-V特性図である。

図4は、本発明の第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

図5は、第1の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイヤグラムである。

図6は、エネルギーギャップを求める方法を説明するための図である。

図7は、イオン化ポテンシャルを求める方法を説明するための図である。

図8は、実施例及び比較例に係る有機EL素子に使用した電子輸送層及び正孔輸送層の特性値を示す図である。

図9は、第1～第3実施例及び第1～第2比較例に係る有機EL素子の層構成と評価結果を示す図である。

図10は、第4～第5実施例及び第3～第4比較例に係る有機EL素子の層構成と評価結果を示す図である。

図11は、本発明の第2の実施の形態の有機ELディスプレイの分解斜視図である。

符号の説明 31…基板、32…陽極、33…正孔注入層、34…正孔輸送層、35…発光層、36…電子輸送積層体、37…陰極側電子輸送層、38…陰極、36A1・36A2…第1電子輸送層、36B1・36B2…第2電子輸送層、

## 50…有機ELディスプレイ

## 発明を実施するための最良の態様

始めに本願発明者が本発明をするに至った経緯について説明する。本願発明者は以下に示す実験を行い、本願の特徴である発光層と陰極との間に異なる電子輸送性を有する電子輸送層を交互に積層した電子輸送積層体を設けることにより、注入可能な電流密度を増加することができるとの知見を得た。

図2は、本実験に使用した本発明に係る素子構造体の断面図である。図2を参照するに、素子構造体20は、基板21と、基板21上に形成された陽極22と、陽極22上に2つの異なる電子輸送層26A、26Bが交互に積層された電子輸送積層体25と、電子輸送積層体26上に積層された陰極側電子輸送層27と、陰極側電子輸送層27上に形成された陰極28より構成されている。陽極22にはA1を、陰極28にはLiF/A1を用いている。また、陰極側電子輸送層27にはTYE704（東洋インキ社製商品名）を用いている。電子輸送積層体26は陽極側より第1電子輸送層26A1、第2電子輸送層26B1、更にこの順に交互に第1電子輸送層26A2、第2電子輸送層26B2が積層されている。ここでは第1電子輸送層26AにはTYE704、第2電子輸送層26BにはTYG201（東洋インキ社製商品名）を用いている。TYG201（東洋インキ社製商品名）は緑色発光材料として知られているが、電子輸送層としても使用できる。積層の繰り返し数をN=1、3、4の素子構造体、比較のために電子輸送積層体を除いた以外は同様の素子、すなわち繰り返し数N=0の素子構造体を作製した。電子輸送積層体26（{}内に示す）及び陰極側電子輸送層27の厚さを以下に示す。なお、陰極側電子輸送層26は、それぞれの素子構造体において、陰極からの電子注入障壁と同じ条件にするために設けてある。

N=0 : TYG201 (80 nm)

N=1 : {[TYG201 (30 nm) / TYE704 (30 nm)]<sub>1</sub>} / TYG201 (20 nm)

N=3 : {[TYG201 (10 nm) / TYE704 (10 nm)]<sub>3</sub>} / TYG201 (20 nm)

$N=4 : \{[TYG\ 2\ 0\ 1\ (7.\ 5\ nm) / TYE\ 7\ 0\ 4\ (7.\ 5\ nm)]_4\} / T Y G\ 2\ 0\ 1\ (2\ 0\ nm)$

電子輸送積層体25に流れる電流量を測定するために、陽極22と陰極28との間に直流0～10Vを0.5V刻みで印加して、電流計により素子に流れる電流量を測定した。

図3は、図2に示す素子構造体のI-V特性を示す図である。図3を参照するに、N=0及びN=1の素子を比較するとほぼ同等の電流量か、N=1がやや小さい。一方N=3、及びN=4では電流量が大幅に増加し、繰り返し数が多いほど増加していることがわかる。したがって、互いに異なる電子輸送性を有する2つの電子輸送層25A、25Bを繰り返し積層することにより電子電流量を増加することができ、積層数を多くすることにより正孔電流量とバランスをとだけの充分な電子電流量を流すことができる。これは、電子親和力の異なる、電子輸送層を交互に積層することによって多重量子井戸が形成され、多重量子井戸効果により電子電流量が増加したものと推察される。なお、N=1の場合に電流量が増加しなかった理由は、N=1では多重量子井戸が形成されていないためであると推察される。

以上により、本願発明者は異なる電子輸送層を積層した電子輸送積層体を備えた有機EL素子の発明に至ったものである。

## 20 (第1の実施の形態)

以下、図を参照しながら本発明による実施の形態の有機EL素子について説明する。

図4は、本発明の実施の形態に係る有機EL素子の断面図である。図5は、図4に示す本実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイヤグラムの一例である。図5中、E<sub>a</sub>は電子親和力を、E<sub>g</sub>はエネルギーギャップを、I<sub>p</sub>はイオン化ポテンシャルを表す。図4及び図5を参照するに、本実施の形態の有機EL素子30は、透明な基板31と、基板31上に、陽極32、正孔注入層33、正孔輸送層34、発光層35、電子輸送積層体36、陰極側電子輸送層37、陰極38が順次形成された構成となっている。

基板31には、例えば、ガラス、石英等の透明性絶縁基板、Si等の半導体基板、PETやPENなどのフィルム、PVAなどの樹脂基板等を用いることができる。またはこれらの基板上に有機EL素子のオンオフを制御するTFT(薄膜トランジスタ)がマトリクス状に形成されていてもよい。基板31の厚さは、これら5の基板の材料により適宜選択されるが、およそ200μm~1000μmである。

陽極32は、基板31上に蒸着法やスパッタ法によりAl等の導電材料により形成され、正孔注入性の観点からは、仕事関数の大なるAu、Cr、Mo等が好適である。ただし、陽極側より光が放射される場合は、ITOや酸化インジウム10等の透明材料により形成される。

正孔注入層33及び正孔輸送層34は、HOMOが高い、すなわちイオン化ポテンシャルが小さい材料が用いられる。代表的なものとして、銅フタロシアニン(CuPc)、スターバースト型アミンのm-MTDATA、2-TNATA、TPD、 $\alpha$ -NPD等が挙げられる。なお、陽極と正孔輸送層との間により多くの15正孔注入を行うために、正孔注入層を設けてよい。正孔注入層には、上述した銅フタロシアニン(CuPc)、スターバースト型アミンのm-MTDATA、2-TNATAを用いることができる。

また、正孔輸送層34は発光層35に対して電子親和力が小さい方が好ましい。発光層に電子を蓄積することができ、発光層における空間電子密度を増加する20ことができる。具体的には、図5に示すように、正孔輸送層34の電子親和力E<sub>a34</sub>と発光層の電子親和力E<sub>a35</sub>との関係をE<sub>a34</sub>< E<sub>a35</sub>とし、高さBR<sub>34</sub>(=E<sub>a35</sub>-E<sub>a34</sub>)のエネルギーバリアを形成する。

なお、イオン化ポテンシャルの異なる正孔輸送層を交互に積層して設けてよい。正孔に対してエネルギーバリアを形成することにより正孔電流量を抑制し、25電子電流量との均衡を図ることができる。

発光層35には、Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)、Znq2、Balq2等の金属錯体系材料、PZ10、EM2等の色素系材料等が使用される。また、ルブレン、TPB等の色素をAlq3等のホスト材にドーピングしたものを用いることができる。

陰極側電子輸送層37は、後述する電子輸送積層体36を構成する電子輸送層と同様の材料により構成される。特に、陰極側電子輸送層37は、電子輸送積層体36を構成する電子輸送層と比較して、エネルギーギャップの大きさが同等かより大きい方が好ましい。陰極側電子輸送層37における発光を防止することができる。

陰極38には、仕事関数が小さい、Li等の金属やその合金Mg-Al、Al-Li等を用いられる。また、LiF/Alのように金属フッ化物等の電子注入層を導入した陰極を用いてもよい。

電子輸送積層体36は、異なる電子輸送性を有する第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bが交互に積層された構成となっている。ここで、異なる電子輸送性とは、例えばHOMOやLUMO(最低空分子オービタル)、導電性等が異なることをいう。本実施の形態では以下第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bは電子親和力が互いに異なるものについて説明する。

第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bには、8-ヒドロキシキノリンの金属キレート、金属チオキシノイド化合物、オキサジアゾール金属キレート、トリアジン、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等を用いることができる。8-ヒドロキシキノリンの金属キレートのうちで好適なものは、Alq3(トリス(8-ヒドロキシキノリネート)アルミニウム、Ba1q(ビス(8-ヒドロキシキノラート)-(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビスPBD等が挙げられる。また、金属チオキシノイド化合物のうちで好適なものは、ビス(8-キノリンチオラート)亜鉛、ビス(8-キノリンチオラート)カドミウム、トリス(8-キノリンチオラート)ガリウム、トリス(8-キノリンチオラート)インジウム等が挙げられる。また、オキサジアゾール金属キレートのうちで好適なものは、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾラート]亜鉛、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾラート]ベリリウム、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾラート]亜鉛、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾラート]ベリリウム等が挙げられる。

第1電子輸送層36Aと第2電子輸送層36Bは、上述した電子輸送層の材料より第1電子輸送層36Aの電子親和力をE<sub>aA</sub>、第2電子輸送層36Bの電子親和力をE<sub>aB</sub>としたとき、電子親和力の関係がE<sub>aA</sub><E<sub>aB</sub>となるように選択する。かかる関係を有する材料の選択にあたっては後述する測定法を用いて、電子親和力を求めればよい。

電子は、陰極38から発光層35に向かって流通するが、電子輸送積層体36には、例えば第2電子輸送層36B2から第1電子輸送層36A2の界面においてこれらの2つの層の電子親和力の差E<sub>B2</sub>-E<sub>A2</sub>によりエネルギーバリアBR<sub>2</sub>が形成され、井戸型ポテンシャルが形成されている。第2電子輸送層36B1から第1電子輸送層36A1にも同様に、エネルギーバリアBR<sub>1</sub>が形成され、井戸型ポテンシャルが形成されている。したがって、多重量子井戸が形成され電子電流量が増加すると推察される。

第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bの膜厚は、第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bの繰り返し数に応じて適宜選択されるが、2nm～50nm（好ましくは5nm～20nm）の範囲に設定される。50nmより厚くなると有機EL素子全体の厚さが過度となり、適切な印加電圧が過度に大となり、陽極又は陰極これらに接する正孔注入層または陰極側電子輸送層との界面において電気化学反応が生じやすくなり、有機EL素子の寿命に悪影響を及ぼす。また2nmより薄いと連続膜が形成されにくくなり、井戸型ポテンシャルの周期性が乱れてしまう。

第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bの膜厚は上記の範囲の所定の膜厚にそれぞれ設定される。多重量子井戸の周期性が良好となる。なお、第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bの膜厚は同一の膜厚でもよく、異なっていてもよい。

さらに、第1電子輸送層36Aは、薄膜が第2電子輸送層36Bより薄くても良い。第1電子輸送層36Aは電子親和力が小さいのでバリア層として機能しているが、バリア層を薄層化することにより、さらに電子電流量を増すことができる。

また、第1電子輸送層36A及び第2電子輸送層36Bの繰り返し数は2～1

0 (好ましくは2~4) に設定される。10より大きいと有機EL素子の厚さが過度となり、2より小さくすると多重量子井戸を形成することができない。

なお、電子輸送層、正孔輸送層等のエネルギーギャップ、イオン化ポテンシャル、及び電気親和力を以下の測定条件及び測定方法により求めた。

5 エネルギーギャップ  $E_g$  は、光吸収スペクトルを測定し、光吸収スペクトルの長波長端のエネルギーをエネルギーギャップ  $E_g$  とした。具体的には、上記有機EL素子の各層を形成する条件と同様の条件で、測定対象の電子輸送層等を単独に厚さ 50 nm 程度の薄膜に形成した。光吸収スペクトルを測定可能な分光光度計装置（日立製作所社製、商品名：スペクトロフォトメーター U-4100）を  
10 用いて大気中において紫外から可視領域の光を薄膜に照射し、光吸収スペクトル（波長依存性）を測定した。

図 6 は、光吸収スペクトルを示す特性図である。図 6 を参照するに、光吸収スペクトルの長波長側の裾野の直線部分 LN1 を長波長側に直線近似により外挿した直線と、バックグラウンドの直線部分 BG1 を短波長側に直線近似により外挿した直線との交点 CP1 の波長をエネルギーに換算してエネルギーギャップ  $E_g$  とした。  
15

イオン化ポテンシャル  $I_p$  は、紫外線光電子分析法により測定した光電子放出の閾値エネルギーをイオン化ポテンシャル  $I_p$  とした。具体的には、エネルギーギャップ  $E_g$  の測定に用いた薄膜と同様に形成された薄膜を使用して、大気雰囲  
20 気型紫外線光電子分析装置（理研計器社製、商品名：AC-1）を用いて、大気中において紫外線を薄膜に照射し、放出される光電子数を測定して、入射紫外線のエネルギーと光電子数との関係から求めた。測定条件は、入射紫外線のエネルギー範囲が 3.8 ~ 6.2 eV、紫外線強度が 20 nW である。

図 7 は、光電子数の平方根と入射紫外線のエネルギーとの関係の一例を示す特性図である。図 7 を参照するに、特性線の立ち上がりの直線部分 LN2 を低エネルギー側に直線近似により外挿した直線と、また、バックグラウンドの直線部分より高エネルギー側に直線近似により外挿した直線との交点 CP2 のエネルギーをイオン化ポテンシャル  $I_p$  とした。  
25

さらに、電子親和力  $E_a$  は、上記により求めたイオン化ポテンシャル  $I_p$  とエ

エネルギーギャップ  $E_g$  との差 ( $E_a = I_p - E_g$ ) により求めた。

これらの方法を用いて、エネルギーギャップ、イオン化ポテンシャル、及び電気親和力を個々の電子輸送材料について測定し、電子輸送積層体を構成する電子輸送層の組み合わせを選択することができる。

5 図 8 は以下に説明する本発明による実施例及び本発明によらない比較例の有機EL素子を構成する電子輸送層及び正孔輸送層のエネルギーギャップ、イオン化ポテンシャル、及び電気親和力の測定値を示す図である。図 8 に示す測定値に基づいて行った実施例及び比較例を以下に示す。

#### [第 1 実施例]

10 ガラス基板上に、ITO を用いてスパッタ法により厚さ 150 nm の陽極の形成し、陽極表面を酸素雰囲気中で UV 光を 20 分間照射して UV オゾン処理を行った。次いで正孔注入層として 2-TNATA (厚さ 40 nm)、正孔輸送層として  $\alpha$ -NPD (厚さ 10 nm)、発光層として T Y G 2 0 1 (厚さ 20 nm) を順次形成した。

15 次いで電子輸送積層体として、T Y E 7 0 4 (厚さ 15 nm) と T Y G 2 0 1 (厚さ 15 nm) の組を、T Y E 7 0 4 から始めて 2 回繰り返して形成した。さらに電子輸送積層体上に T Y E 7 0 4 (厚さ 20 nm) を一層形成し、最後に LiF/AI からなる陰極を形成した。

20 本実施例の有機 EL 素子は、電圧 3 V 以上で緑色発光が観測された。電圧 10 V 印加時において輝度 913 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 8.40 cd/A が得られた。

#### [第 2 実施例]

本実施例の有機 EL 素子は、電子輸送積層体として、T Y E 7 0 4 (厚さ 10 nm) と T Y G 2 0 1 (厚さ 10 nm) の組を 3 回繰り返した以外は、第 1 実施例と同様である。

本実施例の有機 EL 素子は、電圧 3 V 以上で緑色発光が観測された。電圧 10 V 印加時は輝度 1075 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 9.70 cd/A が得られた。

#### [第 3 実施例]

本実施例の有機EL素子は、電子輸送積層体として、T Y E 7 0 4 (厚さ 7.5 nm) と T Y G 2 0 1 (厚さ 7.5 nm) の組を 4 回繰り返した以外は、第 1 実施例と同様である。

本実施例の有機EL素子は、電圧 3 V 以上で緑色発光が観測された。電圧 10 V 印加時は輝度 1 0 1 7 c d / m<sup>2</sup>、発光効率 8.89 c d / A が得られた。

#### [第 1 比較例]

本比較例の有機EL素子は、発光層として T Y G 2 0 1 (厚さ 50 nm) を形成し、電子輸送積層体の替わりに電子輸送層を T Y G 2 0 1 (厚さ 50 nm) による 1 層とした以外は第 1 実施例と同様である。

本比較例の有機EL素子は、電圧 3 V 以上で緑色発光が観測された。電圧 10 V 印加時において輝度 967 c d / m<sup>2</sup>、発光効率 8.25 c d / A が得られた。

#### [第 2 比較例]

本比較例の有機EL素子は、電子輸送積層体として、T Y E 7 0 4 (厚さ 30 nm) と T Y G 2 0 1 (厚さ 30 nm) の組を 1 組設けた以外は、第 1 実施例と同様である。

本比較例の有機EL素子は、電圧 4 V 以上で緑色発光が観測された。電圧 10 V 印加時は輝度 750 c d / m<sup>2</sup>、発光効率 7.48 c d / A が得られた。

20

図 9 は、第 1 ~ 第 3 実施例、及び第 1 ~ 第 2 比較例の層構成と評価結果を示す。図 9 を参照するに、電子輸送積層体である T Y E 7 0 4 及び T Y G 2 0 1 の積層の繰り返し数を 2 以上とすることで、第 1 比較例のように電子輸送積層体が電子輸送層 1 層の場合や、第 2 比較例のように繰り返し数が 1 の場合と比較して、発光効率が増加していることが分かる。また、第 2 実施例の有機EL素子は発光効率が最大となっており、電子電流量と正孔電流量が均衡したためと推察される。発光輝度の観点からも第 2 実施例の有機EL素子が最大となっていることが分かる。

次に、電子輸送積層体を構成する T Y E 7 0 4 と T Y G 2 0 1 のうち、T Y G

201をA1q3に置換した実施例及び比較例について説明する。

[第4実施例]

本実施例の有機EL素子は、電子輸送積層体として、TYG201（厚さ10nm）の替わりにA1q3（厚さ10nm）を用いた以外は第2実施例と同様で  
5あり、繰り返し数は3である。

本実施例の有機EL素子は、電圧5V以上で緑色発光が観測された。電圧10V印加時は輝度994cd/m<sup>2</sup>、発光効率7.52cd/Aが得られた。

[第5実施例]

10 本比較例の有機EL素子は、電子輸送積層体の各層の厚さを7.5nmとし、繰り返し数を4とした以外は第4実施例と同様である。

本実施例の有機EL素子は、電圧5V以上で緑色発光が観測された。電圧10V印加時は輝度1021cd/m<sup>2</sup>、発光効率7.44cd/Aが得られた。

15 [第3比較例]

本比較例の有機EL素子は、電子輸送積層体の替わりに電子輸送層をA1q3（厚さ30nm）による1層とし、陰極に接する電子輸送層をTYG201（厚さ50nm）とした以外は、第4実施例と同様である。

20 本比較例の有機EL素子は、電圧5V以上で緑色発光が観測された。電圧10V印加時は輝度1058cd/m<sup>2</sup>、発光効率6.68cd/Aが得られた。

[第4比較例]

本比較例の有機EL素子は、電子輸送積層体の各層の厚さを30nmとし、繰り返し数を1とした以外は第4実施例と同様である。

25 本比較例の有機EL素子は、電圧5V以上で緑色発光が観測された。電圧10V印加時は輝度1005cd/m<sup>2</sup>、発光効率6.75cd/Aが得られた。

図10は、第4～第5実施例、及び第3～第4比較例の層構成と評価結果を示す図である。図10を参照するに、電子輸送積層体であるTYE704及びA1q3の積層の繰り返し数を3以上とすることで、第3比較例のように電子輸送積

層体が電子輸送層1層の場合や、第4比較例のように繰り返し数が1の場合と比較して、発光効率が増加していることが分かる。

さらに第2～第3実施例と第4～第5実施例の有機EL素子の同じ繰り返し数の実施例同士を比較すると、TYG201層とTYE704層とを積層した第2～第3実施例の有機EL素子の方が、A1q3層とTYE704層とを積層した第4～第5実施例に係る有機EL素子と比較して、繰り返し数が1の比較例（それぞれ第2比較例、第4比較例）に対する発光効率の向上率が高いことが分かる。この理由としては、図8に示すように、A1q3層とTYE704層との電子親和力の差は0.10eVであるのに対して、TYG201層とTYE704層との電子親和力の差は0.23eVあり、TYG201層とTYE704層と組み合わせの方が、多重量子井戸がより十分に形成され、その結果、より顕著な多重量子井戸効果が生じたものと推察される。

#### (第2の実施の形態)

図11は、本発明の第2の実施の形態の有機ELディスプレイの分解斜視図である。図11を参照するに、有機ELディスプレイ50は、ガラス基板51と、ガラス基板上にストライプ状に形成された陰極51と、陰極51に対向して垂直にストライプ状に形成された陽極54と、陰極52と陽極54との間に形成された積層体53等より構成されている。さらに、有機ELディスプレイ50は、図示されていないが、陰極及び陽極間に印加する電圧を駆動する駆動回路、水蒸気や酸素への曝露を防止する封止材料等より構成されている。

有機ELディスプレイ50は、所望の領域の陰極52及び陽極54に電圧を印加することにより、所望の領域を発光させることができる。有機ELディスプレイ50の特徴は、陰極52、積層体53、及び陽極54が上述した本発明の有機EL素子により構成されていることである。したがって、発光効率が優れ、長寿命化が可能な有機ELディスプレイを実現することができる。

以上本発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

例えば、本実施の形態において、有機EL素子を基板上に陽極側より順次堆積して形成してもよく、陰極側より形成してもよい。

#### 産業上の利用可能性

5 本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送性の異なる電子輸送層を交互に積層した電子輸送積層体を発光層の陰極側に設けることにより、発光効率が優れ、長寿命化が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 陽極と、陽極上に形成された発光層と、発光層上に形成されたキャリア輸送積層体と、キャリア輸送積層体上に形成された陰極とを有し、  
5 前記キャリア輸送積層体は、第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層とが交互に積層されてなり、  
前記第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層は互いに電子輸送性が異なることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 10 2. 前記第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層は互いに電子親和力が異なることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 15 3. 前記キャリア輸送積層体は、第1のキャリア輸送層と第2のキャリア輸送層との繰り返し数が2～10の範囲で交互に積層されてなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 第1のキャリア輸送層及び第2のキャリア輸送層は各々が所定の膜厚よりなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 20 5. 前記第1のキャリア輸送層は、電子親和力が第2のキャリア輸送層より小さく、かつ膜厚が前記第2のキャリア輸送層と同等又は小さいことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 25 6. 前記第1のキャリア輸送層及び第2のキャリア輸送層のうちいずれか一方が発光層と同一材料よりなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
7. 前記キャリア輸送積層体と陰極との間に電子輸送層を更に有し、前記電子輸送層は、エネルギーギャップが第1のキャリア輸送層及び第2のキ

キャリア輸送層のうちいづれか大きい方と同等又は大きいことを特徴とする請求項  
1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記キャリア輸送積層体は、第3のキャリア輸送層を更に有し、  
5 第1のキャリア輸送層、第2のキャリア輸送層及び第3のキャリア層が順次繰  
り返して積層されてなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネ  
ッセンス素子。

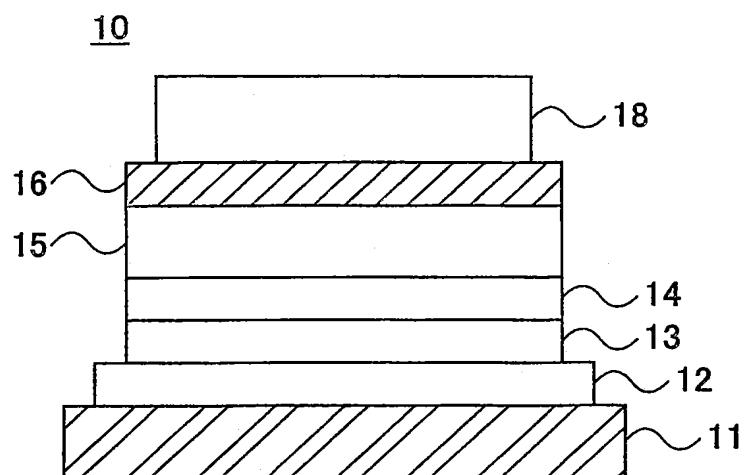
9. 前記陽極と発光層との間に正孔輸送層を更に有し、  
10 前記正孔輸送層は、電子親和力が発光層より大きいことを特徴とする請求項1  
記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記陽極と発光層との間に他の正孔輸送層を更に有し、  
前記正孔輸送層と前記他の正孔輸送層とが交互に積層されてなり、  
15 前記正孔輸送層と前記他の正孔輸送層は、互いにイオン化ポテンシャルが異なる  
ることを特徴とする請求項9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記請求項1～10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた  
有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

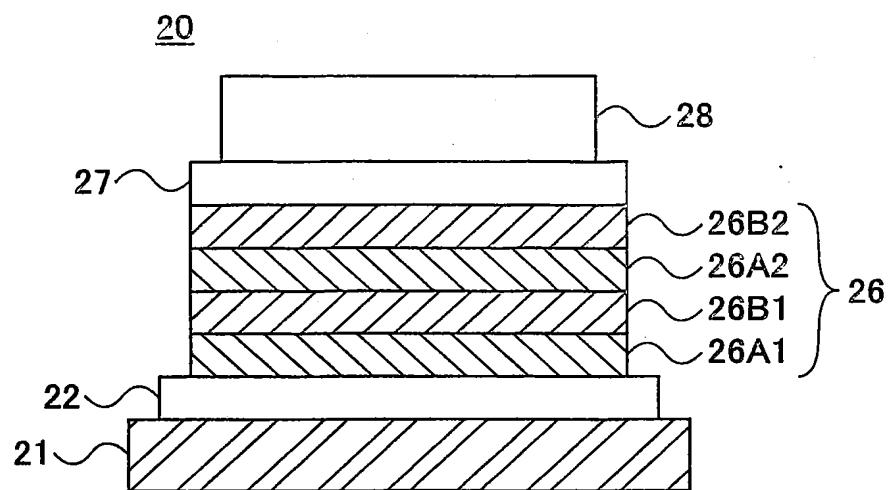
1/11

## FIG.1



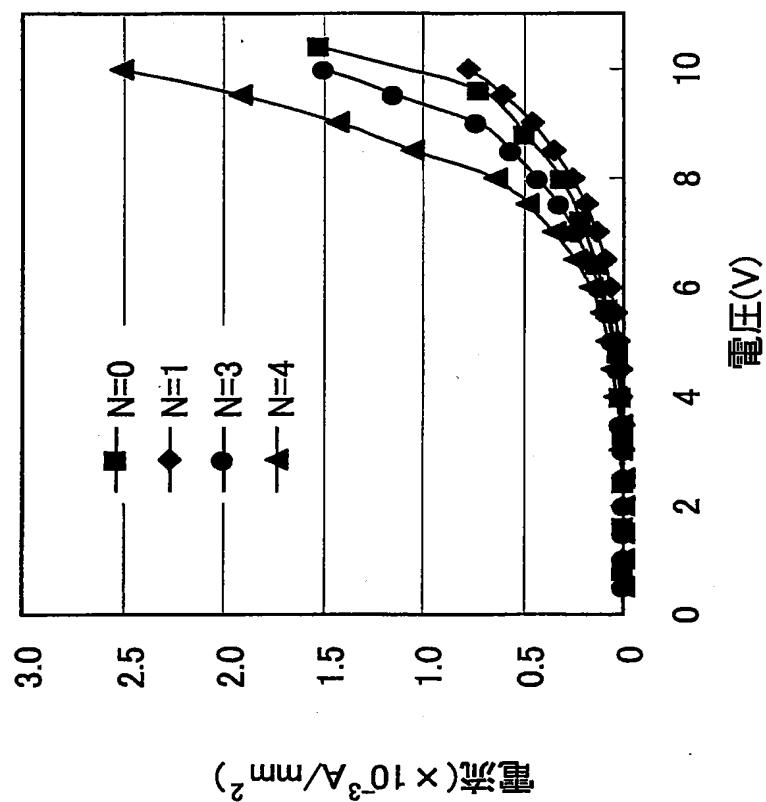
2/11

## FIG.2

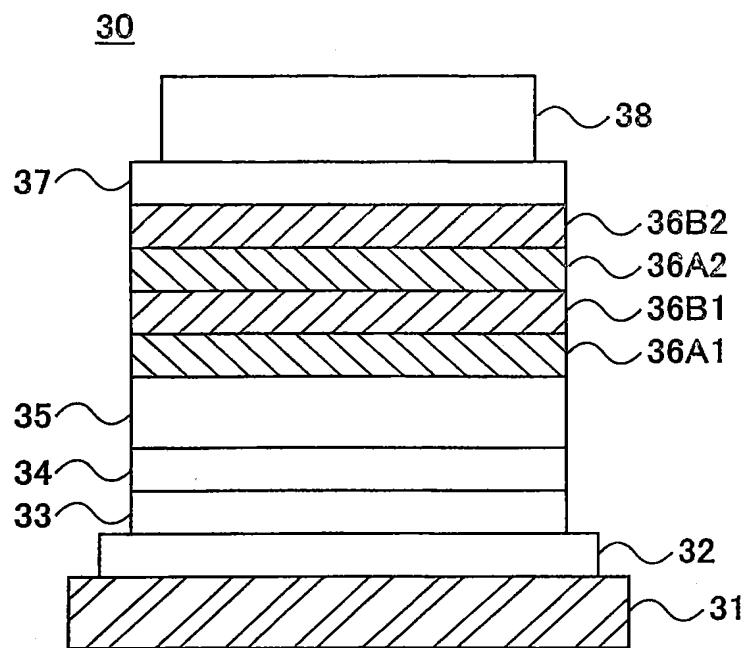


3/11

FIG.3

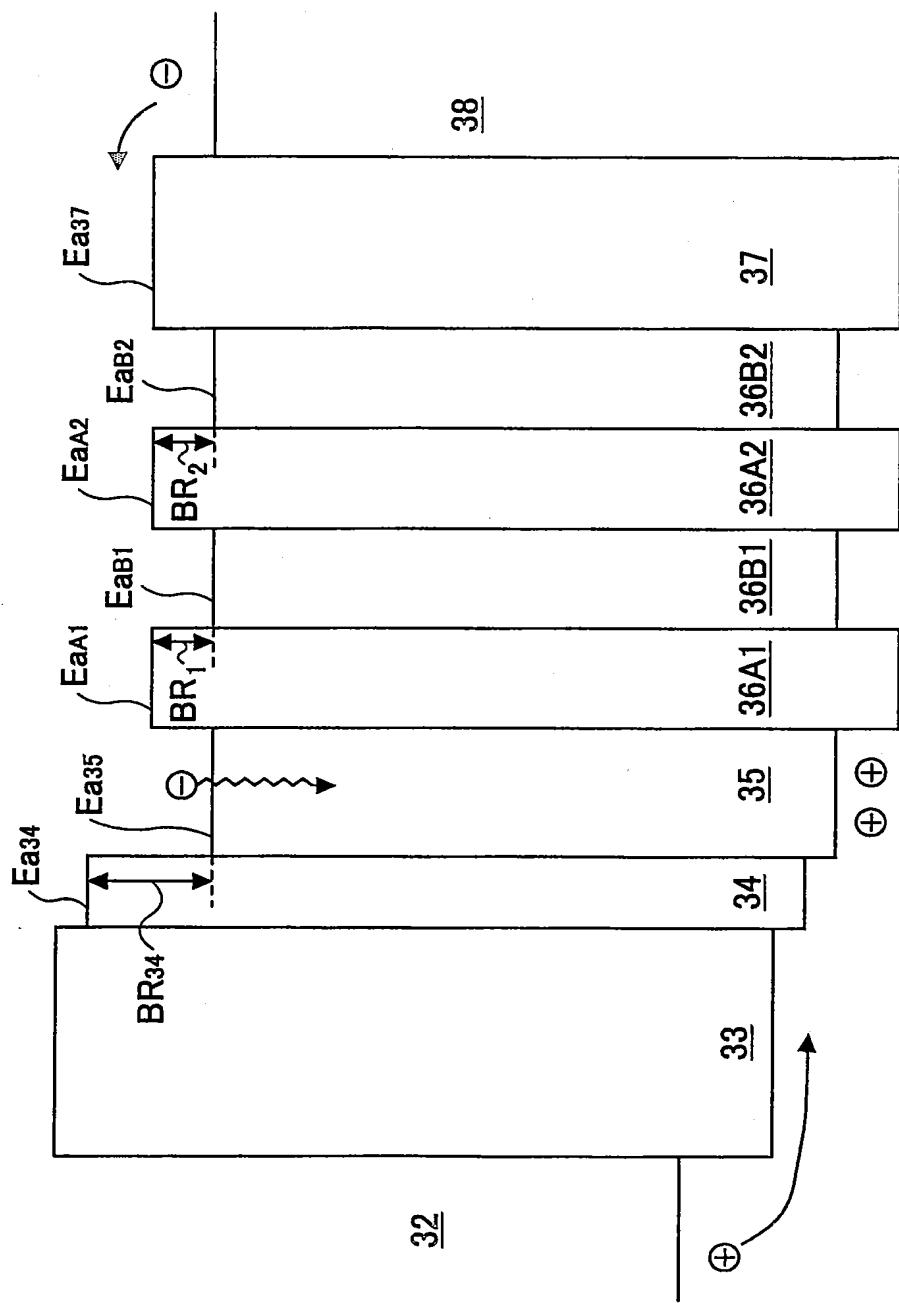


4/11

**FIG.4**

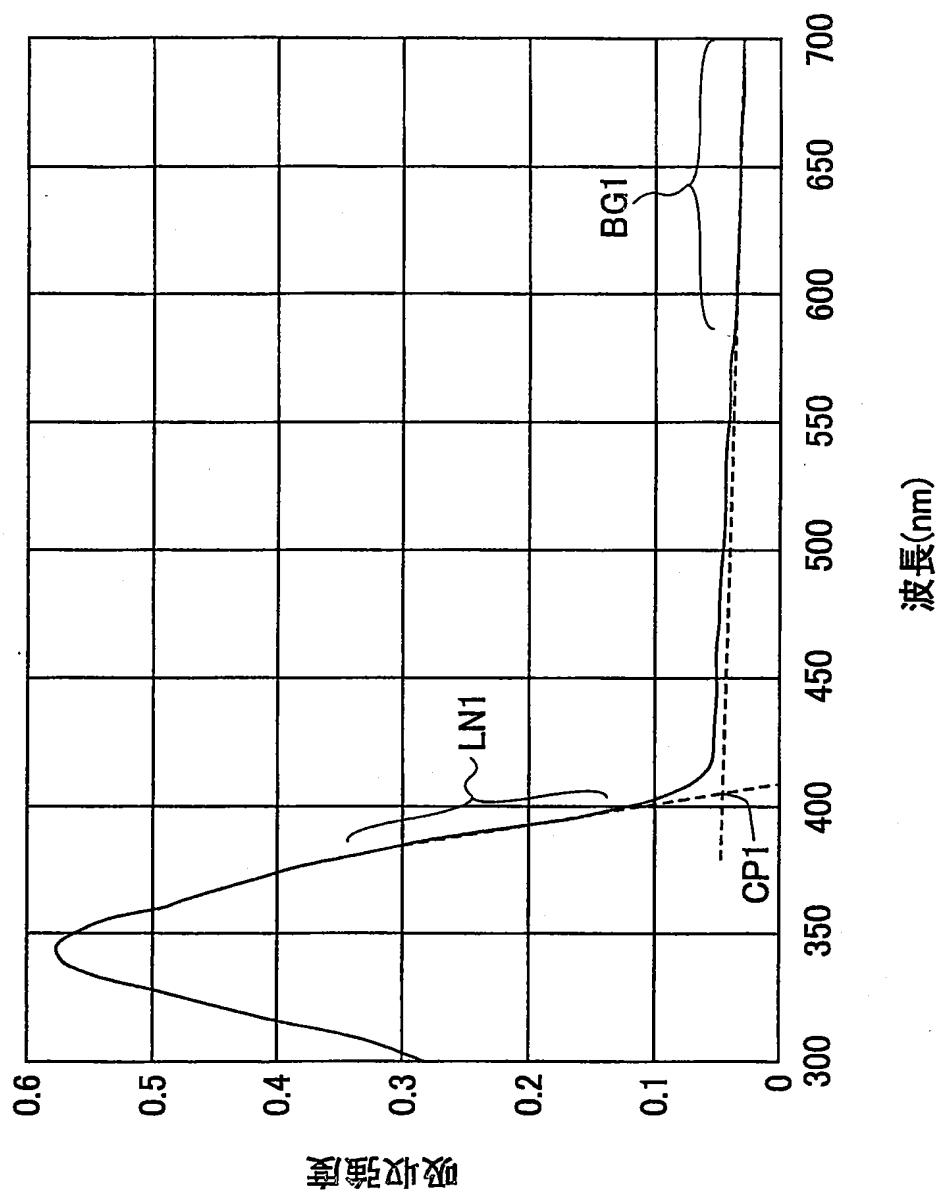
5/11

FIG.5



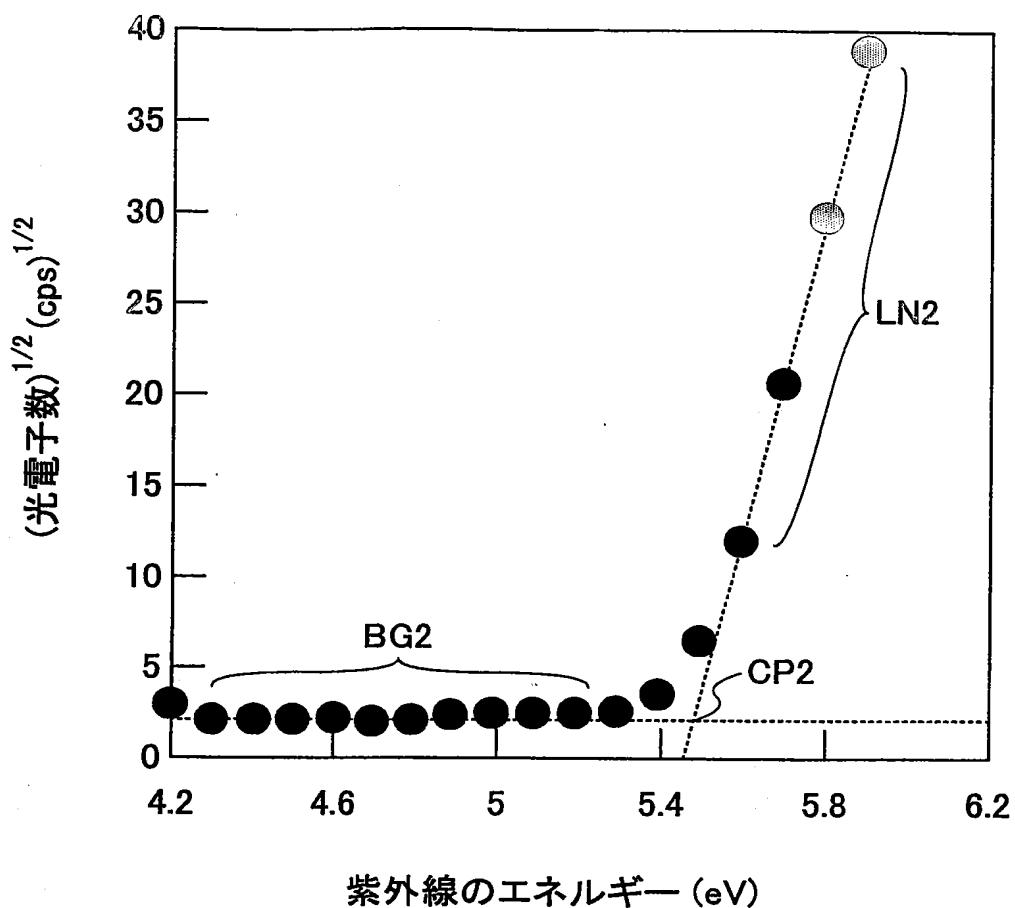
6/11

FIG.6



7/11

FIG.7



8/11

## FIG.8

層の材料	電子親和力 Ea(eV)	エネルギーギャップ Eg(eV)	イオン化ボテンシャル Ip (eV)
TYG-201層	3.20	2.40	5.60
TYE-704層	2.97	2.76	5.73
Alq3層	3.07	2.71	5.78
$\alpha$ -NPD層	2.42	3.04	5.46
2-TNATA層	2.19	3.00	5.19

FIG.9

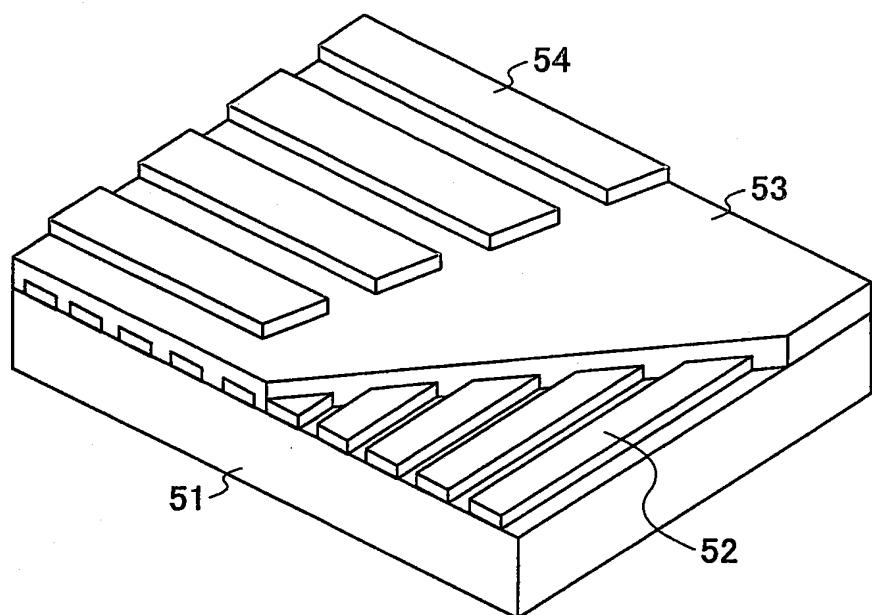
	第1実施例	第2実施例	第3実施例	第1比較例	第2比較例
陰極	LiF/Al	LiF/Al	LiF/Al	LiF/Al	LiF/Al
電子輸送層	TYE704(20nm)	TYE704(20nm)	TYE704(20nm)	TYE704(20nm)	TYE704(20nm)
電子輸送積層体	繰返し数 TYG201(15nm) TYE704(15nm) } 2	繰返し数 TYG201(10nm) TYE704(10nm) } 3	繰返し数 TYG201(7.5nm) TYE704(7.5nm) } 4	繰返し数 TYG201(50nm) TYG201(30nm) } 1	繰返し数 TYG201(30nm) TYE704(30nm) } 1
発光層	TYG201(20nm)	TYG201(20nm)	TYG201(20nm)	TYG201(50nm)	TYG201(20nm)
正孔輸送層	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)
正孔注入層	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)
陽極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
発光閾値(V)	3	3	3	4	4
電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	10.86	11.09	11.44	11.73	10.03
発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	913	1075	1017	967	750
発光効率(cd/m <sup>2</sup> )	8.40	9.70	8.89	8.25	7.48

FIG.10

	第4実施例	第5実施例	第3比較例	第4比較例
陰極	LiF/Al	LiF/Al	LiF/Al	LiF/Al
電子輸送層	TYE704(20nm)	TYE704(20nm)	TYG201(50nm)	TYE704(20nm)
電子輸送積層体	Alq3(10nm) TYE704(10nm) } 3	繰返し数 Alq3(7.5nm) TYE704(7.5nm) } 4	繰返し数 Alq3(30nm)	繰返し数 Alq3(30nm) TYE704(30nm) } 1
発光層	TYG201(20nm)	TYG201(20nm)	TYG201(20nm)	TYG201(20nm)
正孔輸送層	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)	$\alpha$ -NPD(10nm)
正孔注入層	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)	2-TANA(40nm)
陽極	ITO	ITO	ITO	ITO
発光閾値(V)	5	5	5	5
電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	13.22	13.72	15.84	14.48
発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	994	1021	1058	1005
発光効率(cd/m )	7.52	7.44	6.68	6.75

11/11

FIG.11

50

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-36877 A (Toshiba Corp.), 10 February, 1994 (10.02.94), Page 3, column 3, line 18 to column 4, line 35; page 4, column 5, line 41 to column 6, line 39; page 6, column 10, line 14 to page 7, column 11, line 15; Figs. 7, 12 to 13 & EP 553950 A & US 5343050 A	1-7, 11
A	JP 7-188649 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 25 July 1995 (25.07.95), Claims 3 to 5; page 4, column 6, line 37 to page 5, column 7, line 9; Fig. 1 (Family: none)	1-7, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
---

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--

Date of the actual completion of the international search  
28 April, 2003 (28.04.03)Date of mailing of the international search report  
13 May, 2003 (13.05.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/03027

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-82585 A (TDK Corp.), 21 March, 2000 (21.03.00), Page 5, column 5, lines 28 to 36 (Family: none)	1-7, 11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP03/03027**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2.  Claims Nos.: 8-10

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

The inventions of claims 8-10 are not supported by the description of the application.

The technical matter that the electron affinity of a hole transport layer (continued to extra sheet)

3.  Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
                             No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP03/03027
---

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

is "greater" than that of a luminous layer, stated in claim 9, is also not supported by the description. (Though the technical matter that the electron affinity is "smaller" than that of a luminous layer is described in the description, p.7.)

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H05B33/22, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H05B33/00-33/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-36877 A (株式会社東芝) 1994.02.10, 第3頁3欄18行-4欄35行, 第4頁5欄41行-6欄39行, 第6頁10欄14行-第7頁11欄15行, 第7図, 第12-13図 &EP 553950 A &US 5343050 A	1-7, 11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

28.04.03

## 国際調査報告の発送日

13.05.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

今閔 雅子



2V 9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-188649 A (富士電機株式会社) 1995.07.25, 請求項3-5, 第4頁6欄37行-第5頁7欄9行, 第1図 (ファミリーなし)	1-7, 11
A	JP 2000-82585 A (ティーディーケイ株式会社) 2000.03.21, 第5頁5欄28行-36行 (ファミリーなし)	1-7, 11

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2.  請求の範囲 8-10 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求の範囲 8-10 に係る発明について、本願の明細書には記載されていない。  
請求の範囲 9 についても、正孔輸送層の電子親和力が発光層より「大きい」ものについては記載されていない。（明細書第7頁に「小さい」ものなら記載されている。）
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。